

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002089

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/543,294
Filing date: 11 February 2004 (11.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.3.2005

PA 1251720

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

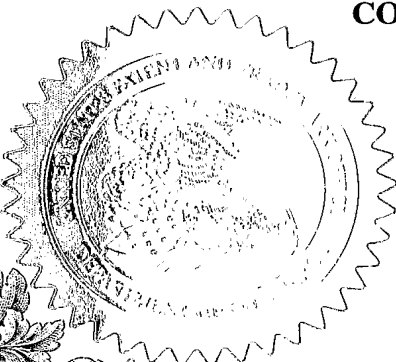
November 23, 2004

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/543,294

FILING DATE: February 11, 2004

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



**M. SIAS
Certifying Officer**

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

22858 U.S. PTO
60/543,294

021104

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Nobuyuki KIBINO		Oita	JAPAN
Yasushi KADOWAKI		Oita	JAPAN
Yukiharu HETSUGI		Oita	JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)**

PRODUCTION PROCESS OF 3-ALKOXY-1-PROPANOLS, AND 3-ALKOXY-1-PROPANOLS OBTAINED BY THE PRODUCTION PROCESS

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification
Japanese Lang. Number of Pages 19 ☐ CD(s), Number _____
☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify) _____
☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

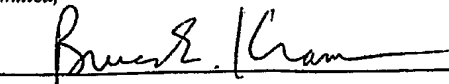
\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE



DATE February 11, 2004

TYPED or PRINTED NAME Bruce E. Kramer

REGISTRATION NO. 33,725

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P79795

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】明細書

【発明の名称】 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法及び該製造方法で得られる3-アルコキシ-1-プロパノール類

【技術分野】

【0001】

本発明は、3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法及び該製造方法で得られる3-アルコキシ-1-プロパノール類に関する。更に詳しくはアリルアルコールを出発原料とすることを特徴とする3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3-アルコキシ-1-プロパノールはその分子内に水酸基を有しており、エステル化反応、エーテル化反応、ハロゲン化反応などの種々の反応の原料となり得る為、多くの有用な化合物、特に医薬中間体、シランカップリング剤、ポリエステル改質剤の原料として重要な化合物である。また、アルコキシエーテル部位を加水分解すれば、最近注目を集めているポリトリメチレンテレフタレートの前原料である1, 3-プロパンジオールへの誘導が期待できることから有用な化合物である。

【0003】

3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法としては、アルコールとアクロレインの反応により生成した3-アルコキシ-1-プロパノールを水素添加して得る方法が特開平10-306050号公報に開示されている。

【0004】

しかし、この方法では中間生成物の3-アルコキシ-1-プロパノールや原料のアクロレインが、その良好な反応性により2次反応を起こし易いため多数の副生物が生成する上、製造過程が2工程に及ぶためプロセスが複雑になってしまうという欠点があった。

【0005】

また、アルカリ金属のアルコキシドとハロゲン化物を用いて製造する方法が特開平8-113546号公報に開示されている。しかし、この方法も反応に使用するハロゲン化物やアルカリ金属のアルコキシドを別途調製する必要があり、最低2工程以上のプロセスが必要で工業的にはコスト高になってしまう欠点があった。

【0006】

上記、製造工程数が多いという問題点を改善する方法として、アルコールとアリルアルコール類から1工程で3-アルコキシ-1-プロパノールを製造する方法が特開平13-247503号公報に開示されている。

【0007】

この方法は1工程で3-アルコキシ-1-プロパノールを製造できるという点では優れた方法であるが、触媒の活性が低く、工業的な生産を目指すには不十分な結果しか得られていない。

【0008】

以上のように、1工程でかつ工業的な生産に実用可能な反応成績で3-アルコキシ-1-プロパノールを製造する方法はまだ知られていなかった。

【0009】

【特許文献1】 特開平10-306050号公報

【特許文献2】 特開平13-247503号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消することができる3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、アリルアルコールを出発原料として1工程で3-アルコキシ-1

ープロパノールを効率的に製造する方法、および該製造法で製造された 3-アルコキシ-1-プロパノールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは鋭意研究の結果、アリルアルコールとアルコール化合物から 3-アルコキシ-1-プロパノールを製造する際に、特定の元素を含有する触媒を用いて反応を実施することにより、3-アルコキシ-1-プロパノールを効率的に製造することが可能であることを見出し本発明に至った。

【0013】

すなわち、本発明(I)は、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒一種以上の存在下にアリルアルコールとアルコール化合物とを反応させることを特徴とする 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法である。

【0014】

本発明(II)は、本発明(I)の 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法により製造されたことを特徴とする 3-アルコキシ-1-プロパノール類である。

【0015】

更に、本発明は例えば次の事項を含む。

【0016】

[1] 周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒の存在下に、アリルアルコールとアルコール化合物とを反応させることを特徴とする 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0017】

[2] 周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒が、酸化物であることを特徴とする [1] に記載の 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0018】

[3] 周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒が、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化サマリウム、酸化イッテルビウム、酸化ネオジム及び酸化ルテチウムからなる群から選ばれることを特徴とする [2] に記載の 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0019】

[4] 周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒が、アルコキシド化合物であることを特徴とする [1] に記載の 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0020】

[5] 周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒が、スカンジウムトリメトキシド、スカンジウムトリエトキシド、スカンジウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イッテルビウムトリメトキシド、イッテルビウムトリエトキシド及びイッテルビウムトリイソプロポキシドからなる群から選ばれることを特徴とする [4] に記載の 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0021】

[6] 周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒が、担体に担持されていることを特徴とする、[1] から [5] のいずれかに記載の 3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0022】

【7】 担体が活性炭、マグネシアのいずれかであることを特徴とする【6】に記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0023】

【8】 担体の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする【7】に記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0024】

【9】 アリルアルコールとアルコール化合物との反応を気相法で実施することを特徴とする、【1】から【8】のいずれかに記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0025】

【10】 アリルアルコールと反応させるアルコール化合物が、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、アリルアルコール、フェノール及びベンジルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする【1】から【9】のいずれかに記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0026】

【11】 アリルアルコールとアルコール化合物の反応を水の存在下で実施することを特徴とする【1】から【10】のいずれかに記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0027】

【12】 反応系内に存在する水の量が、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒中の元素のモル数以上であることを特徴とする【11】に記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0028】

【13】 アリルアルコールの転化率が20%以上であることを特徴とする【1】から【12】のいずれかに記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0029】

【14】 3-アルコキシ-1-プロパノールの選択率が60%以上であることを特徴とする【1】から【13】のいずれかに記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0030】

【15】 3-アルコキシ-1-プロパノールの収率が、触媒として用いた金属1mm ϕ 1、反応時間1時間当たりの収率として、0.5以上であることを特徴とする【1】から【14】のいずれかに記載の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法。

【0031】

【16】 【1】から【15】のいずれかに記載の製造方法で製造されたことを特徴とする3-アルコキシ-1-プロパノール類。

【発明の効果】

【0032】

上述したように、本発明の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法によれば、カルボニル不純物の含有量が極めて少ない3-アルコキシ-1-プロパノール類を高効率で製造することができる。

【0033】

従って、本発明の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法で得られる3-アルコキシ-1-プロパノール類は、従来の方法により得られる3-アルコキシ-1-プロパノール類に比べて高純度であり、この3-アルコキシ-1-プロパノール類を原料として1, 3-プロパンジオールを製造した場合、不純物としてカルボニル化合物を殆ど含有しない1, 3-プロパンジオールを製造できる。

【0034】

更に、これらの1, 3-プロパンジオールをポリエステル等の樹脂原料として用いることで臭気や着色の低減された樹脂が安価に製造可能になることは明かである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

(本発明(I))

まず、本発明(I)について説明する。本発明(I)は、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する触媒の存在下にアリアルアルコールとアルコール化合物とを反応させることを特徴とする3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法である。

(触媒)

本発明(I)の製造方法に用いられる触媒は、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有することが特徴である。更にアリアルアルコールとアルコール化合物との反応を阻害しない限り、いかなる元素、或いは化合物を含んでいてもかまわない。

【0036】

本発明(I)の製造方法に用いられる触媒としては、元素の酸化物、水酸化物、アルコキシドが好ましく、特に、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素、またはアクチノイド類元素の酸化物、水酸化物、アルコキシドが好ましい。

(酸化物)

酸化物としては、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ユーロピウム、酸化ガドリニウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウム、酸化ルテチウム、酸化アクチニウム、酸化トリウムを触媒として使用することができる。

【0037】

好ましくは酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウムであり、より好ましくは酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウムである。

(水酸化物)

水酸化物としては、水酸化スカンジウム、水酸化イットリウム、水酸化ランタン、水酸化セリウム、水酸化プラセオジウム、水酸化ネオジウム、水酸化サマリウム、水酸化ユーロピウム、水酸化ガドリニウム、水酸化ジスプロシウム、水酸化ホルミウム、水酸化エルビウム、水酸化イッテルビウム、水酸化ルテチウム、水酸化アクチニウム、水酸化トリウムを触媒として使用することができる。

【0038】

好ましくは水酸化スカンジウム、水酸化イットリウム、水酸化ランタン、水酸化プラセオジウム、水酸化サマリウム、水酸化ガドリニウム、水酸化ジスプロシウム、水酸化ホルミウム、水酸化エルビウム、水酸化イッテルビウムであり、より好ましくは水酸化スカンジウム、水酸化イットリウム、水酸化イッテルビウムである。

(アルコキシド)

アルコキシドとしてはスカンジウムトリメトキシド、スカンジウムトリエトキシド、スカンジウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、ランタナムトリメトキシド、ランタナムトリエトキシド、ランタナムトリイソプロポキシド、プラセオジウムトリメトキシド、プラセオジウムトリエトキシド、プラセオジウムトリイソプロポキシド、サマリウムトリメトキシド、サマリウムトリエトキシド、サマリウムトリイソプロポキシド、ガドリニ

ウムトリメトキシド、ガドリニウムトリエトキシド、ガドリニウムトリイソプロポキシド、ジスプロシウムトリメトキシド、ジスプロシウムトリエトキシド、ジスプロシウムトリイソプロポキシド、ホルミウムトリメトキシド、ホルミウムトリエトキシド、ホルミウムトリイソプロポキシド、エルビウムトリメトキシド、エルビウムトリエトキシド、エルビウムトリイソプロポキシド、イッテルビウムトリメトキシド、イッテルビウムトリエトキシド、イッテルビウムトリイソプロポキシドを触媒として使用することができる。

【0039】

好ましくはスカンジウムトリメトキシド、スカンジウムトリエトキシド、スカンジウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、サマリウムトリメトキシド、サマリウムトリエトキシド、サマリウムトリイソプロポキシド、イッテルビウムトリメトキシド、イッテルビウムトリエトキシド、イッテルビウムトリイソプロポキシドであり、より好ましくはスカンジウムトリメトキシド、スカンジウムトリエトキシド、スカンジウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシドである。

(触媒の形態)

本発明(I)の製造方法に使用する触媒の形態には、特に制限はなく均一系、不均一系のいずれの形態をとることも可能である。好ましい形態としては、反応後の触媒分離操作の点などから不均一系触媒であるが、均一系触媒であっても特に差し支えない。

【0040】

均一系触媒としては、反応時に溶解するものであればどのようなものでも使用可能である。

【0041】

これらの均一系触媒は、予め基質のアリルアルコールやアルコール化合物に溶解させた形で反応に使用してもよいし、仕込み時に基質と同時に仕込んで反応させることも可能である。

【0042】

一方、不均一系触媒としては、反応時に溶解しないものであればどのような形態のものでも使用可能である。例えば、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する成分が担体に担持された、いわゆる担持型触媒を用いることも可能である。

(担持型触媒)

本発明(I)の製造方法に使用する触媒が担体に担持された担持型触媒である場合、用いることができる担体は周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する成分と反応しないものであれば他に制限はなく、従来公知の担体を使用することができる。触媒活性を発現させるために重要なことは、触媒調製条件下において、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する成分と反応しないことであり、反応して触媒調製完了時に複合酸化物を形成するような担体は好ましくない。

(担体)

担体としては、具体的には、活性炭、マグネシア等を使用することができる。反応への影響、触媒調製時の比表面積、或いは担体の強度等の工業的実用性の点から活性炭が好適である。

【0043】

本発明(I)の製造方法に使用する触媒に用いる担体の表面積は $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 4000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 4000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、更に好ましくは $700\text{ m}^2/\text{g} \sim 4000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。

【0044】

触媒の活性種である周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元

素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する成分を担体に担持する場合の元素を含有する成分と担体の量は、元素を含有する成分が担体の全質量に対して0.01質量%～100質量%となる範囲が好ましい。元素を含有する成分が0.01質量%よりも少量である場合には、触媒活性点の濃度が低いために実用するのに十分な触媒活性が得られない恐れがあり好ましくない。また、100質量%を越えると、担体の効果が発揮できなくなる恐れがあり好ましくない。

【0045】

より好ましくは0.05質量%～50質量%となる範囲であり、更に好ましくは0.1質量%～30質量%の範囲である。

(好適な担持型触媒の組合せ)

本発明(I)の製造方法に使用する触媒が担体に担持された担持型触媒である場合、具体的には酸化スカンジウム-活性炭、酸化スカンジウム-マグネシア、酸化イットリウム-活性炭、酸化イットリウム-マグネシア、酸化ランタン-活性炭、酸化ランタン-マグネシア、酸化プラセオジウム-活性炭、酸化プラセオジウム-マグネシア、酸化サマリウム-活性炭、酸化サマリウム-マグネシア、酸化ガドリニウム-活性炭、酸化ガドリニウム-マグネシア、酸化ジスプロシウム-活性炭、酸化ジスプロシウム-マグネシア、酸化ホルミウム-活性炭、酸化ホルミウム-マグネシア、酸化エルビウム-活性炭、酸化エルビウム-マグネシア、酸化イッテルビウム-活性炭、酸化イッテルビウム-マグネシア、スカンジウムトリメトキシド-活性炭、スカンジウムトリメトキシド-マグネシア、スカンジウムトリエトキシド-活性炭、スカンジウムトリエトキシド-マグネシア、スカンジウムトリイソプロポキシド-活性炭、スカンジウムトリイソプロポキシド-マグネシア、イットリウムトリメトキシド-活性炭、イットリウムトリメトキシド-マグネシア、イットリウムトリエトキシド-活性炭、イットリウムトリエトキシド-マグネシア、イットリウムトリイソプロポキシド-活性炭、イットリウムトリイソプロポキシド-マグネシア、サマリウムトリメトキシド-活性炭、サマリウムトリメトキシド-マグネシア、サマリウムトリエトキシド-活性炭、サマリウムトリエトキシド-マグネシア、サマリウムトリイソプロポキシド-活性炭、サマリウムトリイソプロポキシド-マグネシア、イッテルビウムトリメトキシド-活性炭、イッテルビウムトリメトキシド-マグネシア、イッテルビウムトリエトキシド-活性炭、イッテルビウムトリエトキシド-マグネシア、イッテルビウムトリイソプロポキシド-活性炭、イッテルビウムトリイソプロポキシド-マグネシア等を使用することができる。これらは各々単独で用いても、二種以上組み合わせて用いても良い。

【0046】

本発明(I)の製造方法に使用する触媒が不均一系触媒である場合、最も好ましいのは、周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する担持型の触媒である。

(触媒の性状等)

これら触媒の性状や大きさには特に制限がない。触媒の性状としては、具体的に例を挙げると、粉末、固形粉砕物、フレーク、球状成型品、柱状成型品、円筒状成型品等が挙げられる。また、触媒の大きさとしては、平均粒径で懸濁床又は流動床の場合1 μ m～1000 μ m、固定床の場合では1mm～20mm程度の粒径のものが使用できる。

【0047】

懸濁床又は流動床の場合、触媒の平均粒径がこれより小さいと触媒分離に困難をきたし、また、粒径が大きい場合は触媒沈降により反応が効率的にできない恐れがある。固定床の場合は、平均粒径が小さいと触媒層の詰まりや差圧の増加の恐れがあり、逆に粒径が大きいと反応器の単位容積あたりに有する触媒表面積が少なくなり、反応効率低下の原因となるために好ましくない。

【0048】

本発明(I)の製造方法に使用する触媒が不均一系触媒である場合、その性状や粒径は、反応形態に適したものを選択して用いることができる。

【0049】

本発明（I）の製造方法に用いる触媒は、従来公知であるいかなる触媒調製法で製造してもよい。

（好適な触媒の製造方法）

中でも本発明（I）の製造方法に使用する触媒が担体に担持された担持型触媒である場合には、活性点の高分散と触媒製造コスト低減の両立の点からは、以下の工程を含む製造方法で触媒を製造することが好ましい。

【0050】

すなわち、工程（A）と工程（B）を含むことを特徴とする製造方法により、触媒を製造することが好ましい。

工程（A）：周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する化合物を水または有機溶媒に溶解した溶液を作り、それに担体を加えることによって溶液を担体に含浸させる工程

工程（B）：工程（A）で得られる固体を乾燥、焼成して3-アルコキシ-1-プロパノール類製造用触媒を得る工程

ここで、工程（A）で用いられる周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素を含有する化合物は、水または有機溶媒に溶解すれば特に制限はないが、塩化物、臭化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシドであることが好ましい。

【0051】

本発明（I）の製造方法に使用する触媒が担体に担持された担持型触媒である場合の触媒の製造方法は、これらの製造方法に限定されるわけではなく、従来公知の製造方法で製造することができる。

（アルコール化合物）

本発明（I）の製造方法において、触媒の存在下にアリルアルコールとの反応に用いられるアルコール化合物は、その構造内に1つ以上の水酸基を有している化合物である。但し、これらに限定されるわけではなく、水酸基の他にいかなる置換基を有していてもかまわない。

【0052】

具体的には例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、アリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】

この中でも、反応生成物の工業的価値や入手の容易さなどから、メタノール、エタノール、n-プロパノール、アリルアルコール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオールが特に好ましい。

（反応形態）

本発明（I）でのアリルアルコールとアルコール化合物の反応は、触媒の存在下、該アリルアルコールとアルコール化合物を接触させることで行うことができる。その反応形態としては、従来公知のアリルアルコールを用いる反応、或いはアルコール化合物を用いる反応に使用される連続、回分反応のいかなる反応形態もとることが可能であり、液相法、スラリー法、気相法のいずれであってもよい。また、使用する触媒は、均一系、不均一系の何れの触媒も使用可能であるが、触媒の形態は特に制限がなく、反応形態に応じて適当なものを選択することが可能である。

【0054】

反応形態としては、具体的には、均一系触媒では、単純攪拌槽、気泡塔型反応槽、管型反応槽などの反応形態、不均一系触媒では、懸濁床単純攪拌槽、流動床気泡塔型反応槽、

流動床管型反応槽、固定床液相流通式管型反応槽、固定床トリクルベッド式管型反応槽等を例示することができるが、本発明はこれらに限定されない。

(使用量)

本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法でのアリルアルコールとアルコール化合物の反応における触媒の使用量は、これら反応形態によって異なるため特に制限はない。例えば回分反応について例を挙げると、均一系触媒では、アリルアルコールとアルコール化合物の混合液に対して通常0.001質量%~20質量%、好ましくは0.01質量%~10質量%、より好ましくは0.1質量%~5質量%の範囲で、不均一系触媒では、アリルアルコールとアルコール化合物の混合液に対して通常0.01質量%~200質量%、好ましくは0.1質量%~100質量%、より好ましくは0.5質量%~50%の範囲で使用する事ができる。

【0055】

触媒量が少ないと実用的に充分な反応速度が得られない恐れがあり、また、触媒量が多い場合は副反応の増大による反応収率の低下や触媒コスト増大の恐れがあるために好ましくない。

【0056】

本発明(I)の製造方法におけるアリルアルコールとアルコール化合物の使用量は特に制限はない。一般にはアリルアルコール質量に対するアルコール化合物質量の比が0.5~50となるような範囲で使用できる。アリルアルコール質量に対するアルコール化合物質量の比が0.5未満ではアリルアルコール同士の反応が起こりやすくなり、目的とするアリルアルコールとアルコール化合物との反応生成物が生成しにくくなることから好ましくない。また、アリルアルコール質量に対するアルコール化合物質量の比が50を越えると、目的生成物の分離の際に多量の未反応アルコール化合物の除去が必要となり、工業的観点からはコスト増となるため好ましくない。好ましくは1~30の範囲であり、より好ましくは1~10の範囲である。

(反応条件)

本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法でのアリルアルコールとアルコール化合物の反応における反応圧力は、反応温度、アルコール化合物の種類およびアリルアルコールとアルコール化合物の混合比によって異なるため特に制限はない。常圧あるいは加圧下の何れにおいても反応を実施することは可能である。アリルアルコールもしくはアルコール化合物のいずれかまたは両方の沸点を越える温度で反応を実施する場合、反応圧力はそれらのいずれかまたは両方の蒸気圧により決まるが、基質の蒸気圧分以外に不活性ガスを使用して更に加圧して反応を行うこともできる。同様にアリルアルコールとアルコール化合物のどちらも蒸気圧が発生しない温度で反応を実施する場合においても、不活性ガスを使用して加圧して反応を行うことができる。反応をより効率的に進めるためには常圧下よりも加圧下で実施することが好ましい。

【0057】

本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法でのアリルアルコールとアルコール化合物の反応は、触媒の反応効率を落とさない範囲において、いかなる温度でも実施可能であるが、通常は100℃~350℃、好ましくは130℃~300℃、より好ましくは150℃~250℃の間で行われる。100℃未満ではアリルアルコールとアルコール化合物の反応が実用的な反応速度を得られない恐れがあり好ましくない。また、350℃を越える高温では、アリルアルコールの異性化反応等が起こりやすくなり、アリルアルコール由来の望ましくない副生成物を与える恐れがあるため好ましくない。

(水の存在)

本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法でのアリルアルコールとアルコール化合物の反応は、アリルアルコールとアルコール化合物以外に水が存在していても実施できる。水の使用量には特に制限はないが、一般には触媒に含まれる周期律表の第3族元素、ランタノイド類元素及びアクチノイド類元素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素のモル数(これらの元素が複数ある場合には、それらの合計のモル

数)をAモルとし、反応系中に存在する水のモル数をBモルとした場合に、これらの比(B/A)が1以上、更には5以上、特に10以上であっても、本発明(I)におけるアリルアルコールとアルコール化合物の反応を行うことができる。

【0058】

他方、この比(B/A)は、50以下であることが好ましく、更には5以下(特に1以下)であることが好ましい。上記元素のモル数に対する水のモル数の比(B/A)が50を越えると触媒活性が低下し、反応が進行しにくくなる恐れがある。

(アリルアルコール)

本発明(I)の製造方法で使用するアリルアルコールは、いかなる方法によって調製されたものであってもよい。

【0059】

アリルアルコールを調製する方法としては、具体的に例を挙げると、プロピレンオキシドを異性化する調製法、塩化アリルを加水分解する調製法、プロピレンと酢酸より酢酸アリルを調製した後、それを加水分解する調製法等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0060】

本発明(I)の製造方法におけるアリルアルコールは、この前記の調製法の中でもアルコール化合物との反応において、反応触媒の被毒物質となり得る塩素化合物や副生物の生成を招くエポキシ化合物のような工業的に望ましくない不純物が混入しない点から、プロピレンと酢酸より酢酸アリルを調製した後、それを加水分解する調製法によって得られるアリルアルコールであることが好ましい。

(転化率)

以上述べた本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法では、例えばアリルアルコールとメタノールから3-メトキシ-1-プロパノールを製造する場合、好ましい条件下ではアリルアルコールの転化率が20%以上、より好ましい条件下では40%以上となる。その場合の3-メトキシ-1-プロパノールの選択率としては、後述する実施例(表1)に示すように、好ましい条件下では60%以上、更には70%以上(特に75%以上)の選択率を得ることができる。

(生成物の収率)

本発明においては、目的とする生成物(3-アルコキシ-1-プロパノール類)の収率は、触媒として用いた金属1mmol、反応時間1時間当たりの収率として、0.5以上であることが好ましく、更には2.0以上(特に3.0以上)であることが好ましい。

(本発明(II))

次に本発明(II)について説明する。本発明(II)は、本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法により製造されたことを特徴とする3-アルコキシ-1-プロパノール類である。

【0061】

本発明(I)の3-アルコキシ-1-プロパノール類の製造方法は、アリルアルコールとアルコール化合物との反応による製造方法であることから、生成物の3-アルコキシ-1-プロパノール類は不純物としてカルボニル化合物を殆ど含有しない。従って、本発明(II)の3-アルコキシ-1-プロパノール類は、該3-アルコキシ-1-プロパノールを原料として1, 3-プロパンジオールを製造した場合、不純物としてカルボニル化合物を殆ど含有しない1, 3-プロパンジオールを製造でき、その1, 3-プロパンジオールを用いてポリエステル等を製造すれば、カルボニル化合物が原因となる着色や異臭の発生を低く抑えることができる。

(カルボニル化合物の確認方法)

3-アルコキシ-1-プロパノール類にカルボニル化合物が含まれるか否かの確認は例えば、以下の方法により行うことが可能である。

【0062】

1) ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー/質

量スペクトルによる既知のカルボニル化合物の定量、

2) IRスペクトルによる 1600 cm^{-1} – 1800 cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動ピークの確認、

3) カルボニル化合物と2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンとの縮合物の溶液の可視光スペクトルによる定量 (ASTM E 411-70)。

【実施例】

【0063】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

実施例における各反応の分析は、以下の条件によるガスクロマトグラフィー (以下、「GC」と略す。) により実施した。

GC分析条件

GC-17A (島津製作所 (株) 製)

カラム: TC-FFAP $0.25\text{ mm}\phi \times 30\text{ m}$ (GL Science社製)

キャリアー: He 1 ml/min 、スプリット比 $1/30$

検出器: FID

カラム温度: 40°C (10 min) $\rightarrow 10^\circ\text{C/min} \rightarrow 200^\circ\text{C}$ (40 min)

インジェクション温度: 200°C

注入量: $0.2\text{ }\mu\text{l}$

実施例1: 活性炭担持 La_2O_3 触媒の調製

硝酸ランタン6水和物 (和光純薬株式会社製) 1.48 g をビーカーに計りとり、ここに脱イオン水 5.00 g を加えて溶解し、水溶液 (1) を調製した。調製後に酸化ランタンが活性炭に対して $10\text{ 質量}\%$ となるように、活性炭 (三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積 $1200\text{ m}^2/\text{g}$) 5.00 g を水溶液 (1) を調製したビーカーに加え、水溶液 (1) の全量を活性炭に吸収した。

【0065】

水溶液 (1) を吸収した活性炭を空気存在下 110°C で2時間乾燥した。その後、空気存在下 400°C で2時間酸化し、活性炭担持酸化ランタン触媒を得た。

実施例2

攪拌機の付いた内容積 120 ml のステンレス製オートクレーブ (耐圧硝子 (株) 製) に、実施例1で調製した活性炭担持酸化ランタン触媒 1.00 g 、メタノール 30.00 g 、アリルアルコール 5.00 g を入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で 1.0 MPa (ゲージ圧) まで加圧し 0.0 MPa (ゲージ圧) に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を 800 rpm で攪拌しながら温度を上げ、 200°C で6時間反応させた。

【0066】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0067】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった (すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界 $=10\text{ ppm}$ 以下であった)。

実施例3: 活性炭担持 Pr_6O_{11} 触媒の調製

硝酸プラセオジウム6水和物 (和光純薬株式会社製) 1.44 g をビーカーに計りとり、ここに脱イオン水 4.00 g を加えて溶解し、水溶液 (2) を調製した。調製後に酸化プラセオジウムが活性炭に対して $10\text{ 質量}\%$ となるように、活性炭 (三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積 $1200\text{ m}^2/\text{g}$) 5.00 g を水溶液 (2) を調製したビーカーに加え、水溶液 (2) の全量を活性炭に吸収した。

【0068】
水溶液(2)を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化プラセオジウム触媒を得た。

実施例4

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製)に、実施例3で調製した活性炭担持酸化プラセオジウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa(ゲージ圧)まで加圧し0.0MPa(ゲージ圧)に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で3時間反応させた。

【0069】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0070】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった(すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった)。

実施例5：活性炭担持 Sm_2O_3 触媒の調製

硝酸サマリウム6水和物(和光純薬株式会社製)1.42gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液(3)を調製した。調製後に酸化サマリウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭(三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200 m^2/g)5.00gを水溶液(3)を調製したビーカーに加え、水溶液(3)の全量を活性炭に吸収した。

【0071】

水溶液(3)を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化サマリウム触媒を得た。

実施例6

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製)に、実施例5で調製した活性炭担持酸化サマリウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa(ゲージ圧)まで加圧し0.0MPa(ゲージ圧)に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0072】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0073】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった(すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった)。

実施例7：活性炭担持 Gd_2O_3 触媒の調製

硝酸ガドリニウム6水和物(和光純薬株式会社製)1.37gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液(4)を調製した。調製後に酸化ガドリニウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭(三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200 m^2/g)5.00gを水溶液(4)を調製したビーカーに加え、水溶液(4)の全量を活性炭に吸収した。

【0074】

水溶液(4)を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気

存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化ガドリニウム触媒を得た。

実施例8

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例7で調製した活性炭担持酸化ガドリニウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で3時間反応させた。

【0075】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0076】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例9：活性炭担持 Dy_2O_3 触媒の調製

硝酸ジスプロシウム6水和物（和光純薬株式会社製）1.39gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液（5）を調製した。調製後に酸化ジスプロシウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200 m^2/g ）5.00gを水溶液（5）を調製したビーカーに加え、水溶液（5）の全量を活性炭に吸収した。

【0077】

水溶液（5）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化ジスプロシウム触媒を得た。

実施例10

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例9で調製した活性炭担持酸化ジスプロシウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で3時間反応させた。

【0078】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0079】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例11：活性炭担持 Ho_2O_3 触媒の調製

硝酸ホルミウム6水和物（和光純薬株式会社製）1.36gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液（6）を調製した。調製後に酸化ホルミウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200 m^2/g ）4.00gを水溶液（6）を調製したビーカーに加え、水溶液（6）の全量を活性炭に吸収した。

【0080】

水溶液（6）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化ホルミウム触媒を得た。

実施例12

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例11で調製した活性炭担持酸化ホルミウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で3時間反応させた。

【0081】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0082】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例13：活性炭担持 Er_2O_3 触媒の調製

硝酸エルビウム6水和物（和光純薬株式会社製）1.37gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液（7）を調製した。調製後に酸化エルビウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200 m^2/g ）5.00gを水溶液（7）を調製したビーカーに加え、水溶液（7）の全量を活性炭に吸収した。

【0083】

水溶液（7）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化エルビウム触媒を得た。

実施例14

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例13で調製した活性炭担持酸化エルビウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で3時間反応させた。

【0084】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0085】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例15：活性炭担持 Yb_2O_3 触媒の調製

硝酸イッテルビウム4水和物（和光純薬株式会社製）1.22gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液（8）を調製した。調製後に酸化イッテルビウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200 m^2/g ）5.00gを水溶液（8）を調製したビーカーに加え、水溶液（8）の全量を活性炭に吸収した。

【0086】

水溶液（8）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化イッテルビウム触媒を得た。

実施例16

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例15で調製した活性炭担持酸化イッテルビウム触媒1.00g、メタノール3

0.00 g、アリルアルコール5.00 gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレイブ内を窒素で1.0 MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0 MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800 rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0087】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0088】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10 ppm以下であった）。

実施例17：活性炭担持 Y_2O_3 触媒の調製

硝酸イットリウム6水和物（関東化学社製）1.88 gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00 gを加えて溶解し、水溶液（9）を調製した。調製後に酸化イットリウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積 1200 m²/g）5.00 gを水溶液（9）を調製したビーカーに加え、水溶液（9）の全量を活性炭に吸収した。

【0089】

水溶液（9）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化イットリウム触媒を得た。

実施例18

攪拌機の付いた内容積120 mlのステンレス製オートクレイブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例17で調製した活性炭担持酸化イットリウム触媒1.00 g、メタノール30.00 g、アリルアルコール5.00 gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレイブ内を窒素で1.0 MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0 MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800 rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0090】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0091】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10 ppm以下であった）。

実施例19：活性炭担持 Y_2O_3 触媒の調製

硝酸イットリウム6水和物（関東化学社製）1.86 gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00 gを加えて溶解し、水溶液（10）を調製した。調製後に酸化イットリウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（ツルミコール社製、HC-20CS、比表面積 1855 m²/g）5.00 gを水溶液（10）を調製したビーカーに加え、水溶液（10）の全量を活性炭に吸収した。

【0092】

水溶液（10）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化イットリウム触媒を得た。

実施例20

攪拌機の付いた内容積120 mlのステンレス製オートクレイブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例19で調製した活性炭担持酸化イットリウム触媒1.00 g、メタノール30.00 g、アリルアルコール5.00 gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレイブ内を窒素で1.0 MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0 MPa（ゲージ圧）

に脱圧する操作を5回繰り返す、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で5時間反応させた。

【0093】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0094】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例21：活性炭担持 Y_2O_3 触媒の調製

硝酸イットリウム6水和物（関東化学社製）1.86gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液（11）を調製した。調製後に酸化イットリウムが活性炭に対して10質量%となるように、予め110℃で2時間焼成処理した活性炭（ツルミコール社製、HC-20CS、比表面積 1855m²/g）5.00gを水溶液（11）を調製したビーカーに加え、水溶液（11）の全量を活性炭に吸収した。

【0095】

水溶液（11）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化イットリウム触媒を得た。

実施例22

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例21で調製した活性炭担持酸化イットリウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返す、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で5時間反応させた。

【0096】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0097】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例23

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例17で調製した活性炭担持酸化イットリウム触媒1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール4.50g、脱イオン水0.50gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返す、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0098】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0099】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。
なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例24：活性炭担持 Sc_2O_3 触媒の調製

硝酸スカンジウム3水和物(AVOCADO社製) 2. 30 gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4. 00 gを加えて溶解し、水溶液(12)を調製した。調製後に酸化スカンジウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭(三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積 1200 m²/g) 5. 00 gを水溶液(12)を調製したビーカーに加え、水溶液(12)の全量を活性炭に吸収した。

【0100】

水溶液(12)を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化スカンジウム触媒を得た。

実施例25

攪拌機の付いた内容積120 mlのステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製)に、実施例24で調製した活性炭担持酸化スカンジウム触媒1. 00 g、メタノール30. 00 g、アリルアルコール5. 00 gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1. 0 MPa(ゲージ圧)まで加圧し0. 0 MPa(ゲージ圧)に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800 rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で3時間反応させた。

【0101】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0102】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった(すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10 ppm以下であった)。

実施例26

攪拌機の付いた内容積120 mlのステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製)に、実施例24で調製した活性炭担持酸化スカンジウム触媒1. 00 g、メタノール30. 00 g、アリルアルコール4. 50 g、脱イオン水0. 50 gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1. 0 MPa(ゲージ圧)まで加圧し0. 0 MPa(ゲージ圧)に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800 rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0103】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0104】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった(すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10 ppm以下であった)。

実施例27

攪拌子を入れた内容積30 mlのステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製)に、実施例17で調製した活性炭担持酸化イットリウム触媒0. 20 g、アリルアルコール5. 00 gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1. 0 MPa(ゲージ圧)まで加圧し0. 0 MPa(ゲージ圧)に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物をマグネチックスターラーで攪拌しながら温度を上げ、200℃で5時間反応させた。

【0105】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0106】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

実施例28

攪拌子を入れた内容積30mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、実施例24で調製した活性炭担持酸化スカンジウム触媒0.20g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返して、空気を窒素で置換した。次いで内容物をマグネチックスターラーで攪拌しながら温度を上げ、200℃で5時間反応させた。

【0107】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0108】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

なお、GCでは、カルボニル化合物である3-メトキシ-1-プロピオンアルデヒド、3-アリロキシ-1-プロピオンアルデヒドのピークは検出されなかった（すなわち、これらのカルボニル化合物は、本例におけるGCの検出限界=10ppm以下であった）。

比較例1

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、酸化マグネシウム触媒（和光純薬工業社製、0.01μm）1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返して、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0109】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0110】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

比較例2

硝酸マグネシウム6水和物（和光純薬株式会社製）3.54gをビーカーに計りとり、ここに脱イオン水4.00gを加えて溶解し、水溶液（13）を調製した。調製後に酸化マグネシウムが活性炭に対して10質量%となるように、活性炭（三菱化学社製、ダイアホープ008B、比表面積1200m²/g）5.00gを水溶液（13）を調製したビーカーに加え、水溶液（13）の全量を活性炭に吸収した。

【0111】

水溶液（13）を吸収した活性炭を空気存在下110℃で2時間乾燥した。その後、空気存在下400℃で2時間酸化し、活性炭担持酸化マグネシウム触媒を得た。

【0112】

この触媒1.00gを攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に入れ、更にメタノール30.00g、アリルアルコール5.00gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧し0.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返して、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0113】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0114】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

比較例3

攪拌機の付いた内容積120mlのステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子（株）製）に、酸化マグネシウム触媒（和光純薬工業社製、 $0.01\mu\text{m}$ ）1.00g、メタノール30.00g、アリルアルコール4.50g、脱イオン水0.50gを入れ装置を組み立てた。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）まで加圧した。容器を密閉した後、オートクレーブ内を窒素で1.0MPa（ゲージ圧）に脱圧する操作を5回繰り返し、空気を窒素で置換した。次いで内容物を800rpmで攪拌しながら温度を上げ、200℃で6時間反応させた。

【0115】

反応後、容器を室温まで冷却、脱圧した後、反応器を開けて上澄みを抜き取り、GCにて分析を行った。

【0116】

GCクロマトグラムから算出した結果を、後述する表1に示す。

【0117】

【表1】

実施例	触媒	触媒 (g)	アルコール種	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	AAL 転化率 (%)	選択率		金属 1mmol、1時間 当たりの3-MP 収率(μmol·hr)
							3-MP ^(a) (%)	3-AP ^(a) (%)	
2	La ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	6	20.5	41.5	5.0	2.31
4	Pr ₆ O ₁₁ -活性炭	1.0	メタノール	200	3	7.4	64.2	10.2	2.74
6	Sm ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	6	14.3	68.7	9.6	2.86
8	Gd ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	3	7.0	65.1	8.8	2.75
10	Dy ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	3	7.2	68.8	8.6	3.08
12	Ho ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	3	7.1	68.9	8.8	3.08
14	Er ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	3	7.4	70.2	8.7	3.31
16	Yb ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	6	15.9	73.2	9.0	3.82
18	Y ₂ O ₃ -活性炭 ^(b)	1.0	メタノール	200	6	19.2	73.9	8.6	2.67
20	Y ₂ O ₃ -活性炭 ^(c)	1.0	メタノール	200	5	21.5	72.9	7.3	3.54
22	Y ₂ O ₃ -活性炭 ^(d)	1.0	メタノール	200	5	26.1	77.4	7.4	4.56
23	Sc ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	6	6.4	68.5	7.7	0.82
25	Sc ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	3	12.5	72.2	8.7	2.07
26	Sc ₂ O ₃ -活性炭	1.0	メタノール	200	6	13.3	74.8	8.4	1.14
27	Y ₂ O ₃ -活性炭	0.2	-	200	5	16.2	-	70.1	-
28	Sc ₂ O ₃ -活性炭	0.2	-	200	5	14.5	-	68.0	-
比較例	MgO MgO-活性炭 MgO	1.0	メタノール	200	6	6.1	85.4	6.0	0.035
		1.0	メタノール	200	6	3.9	75.5	7.8	0.20
		1.0	メタノール	200	6	2.3	63.9	5.9	0.010

(a) 3-MP: 3-メトキシ-1-プロパノール、3-AP: 3-アリロキシ-1-プロパノール

(b) 比表面積 1855m²/gの活性炭を使用。実施例20、22以外は比表面積は1200m²/gの活性炭を使用。(c) 比表面積 1855m²/gの活性炭を担持処理前に110°Cで2時間焼成。

(d) 10質量%の水を含有したアリルアルコールを使用。